

## WO9914181

Publication Title:

Method for producing acrylic acid and methacrylic acid

Abstract:

A process for preparing acrylic acid or methacrylic acid comprises preparing a gaseous product mixture having essentially the composition of a reaction mixture of the catalytic gas phase oxidation of C3-/C4-alkanes, -alkenes, -alkanols and/or -alkanals and/or precursors thereof to form acrylic acid or methacrylic acid. The product is removed from the gaseous product mixture by a process comprising the following steps:(a) condensing said gaseous product mixture,(b) crystallizing acrylic acid or methacrylic acid from the solution obtained in step (a),(c) removing the resulting crystals from the mother liquor, and(d) recycling at least a portion of said mother liquor from step (c) into step (a).

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |  |   |
|--|--|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>C07C 51/43</b>  | <b>A1</b>  | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/14181</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. März 1999 (25.03.99)</b> |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/05753<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 9. September 1998 (09.09.98)<br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>197 40 252.6 12. September 1997 (12.09.97) DE<br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).<br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ECK, Bernd [DE/DE]; Stahlstrasse 11, D-68519 Viernheim (DE). MACHHAMMER, Otto [AT/DE]; Schwarzwaldstrasse 25, D-68163 Mannheim (DE). PROLL, Theo [DE/DE]; Robert-Stolz-Strasse 4, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHLIEPHAKE, Volker [DE/DE]; Kaiser-Konrad-Strasse 29, D-67105 Schifferstadt (DE). THIEL, Joachim [DE/DE]; Am Herzel 46, D-67433 Neustadt (DE). BRÖLLOS, Klaus [DE/DE]; Weinbergstrasse 21, D-64342 Seeheim-Jugenheim (DE).<br><b>(74) Anwalt:</b> ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al., Theodor-Hauss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).   | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |   |
| <b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID AND METHACRYLIC ACID<br><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACRYLSÄURE UND METHACRYLSÄURE<br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention relates to a method for producing acrylic acid and methacrylic acid by producing a gaseous product mixture which essentially has the composition of a reaction mixture of the catalytic gas phase oxidation of C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>- alkanes, -alkenes, -alkanols or -alkanals or precursors thereof to form acrylic acid or methacrylic acid. The product is separated from the gaseous product mixture according to a method comprising the following steps: a) condensing the gaseous product mixture; b) crystallising the acrylic acid or methacrylic acid from the solution obtained in (a); c) separating the resulting crystals from the mother liquor and d) returning at least a part of the mother liquor from stage (c) to stage (a).</p> <b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch Herstellung eines gasförmigen Produktgemischs, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen oder -Alkanalen oder Vorstufen davon zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure hat. Die Abtrennung des Produktes aus dem gasförmigen Produktgemisch erfolgt dabei nach einem Verfahren, das folgende Schritte enthält: (a) Kondensation des gasförmigen Produktgemischs, (b) Kristallisation der Acrylsäure oder Methacrylsäure aus der in Stufe (a) erhaltenen Lösung, (c) Abtrennung der erhaltenen Kristalle aus der Mutterlauge und (d) Rückführung wenigstens eines Teils der Mutterlauge aus Stufe (c) in Stufe (a).</p> |  |   |

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                      |    |  |    |                                   |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                              | LS | Lesotho  | SI | Slowenien                         |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                             | LT | Litauen  | SK | Slowakei                          |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                           | LU | Luxemburg  | SN | Senegal                           |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                                | LV | Letland  | SZ | Swasiland                         |
| AZ | Aserbajdschan                | GB | Vereinigtes Königreich               | MC | Monaco   | TD | Tschad                            |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                             | MD | Republik Moldau                                    | TG | Togo                              |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                                | MG | Madagaskar   | TJ | Tadschikistan                     |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                               | MK | Die ehemalige jugoslawische<br>Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                      |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                         | ML | Mali   | TR | Türkei                            |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                               | MN | Mongolei   | TT | Trinidad und Tobago               |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                               | MR | Mauritanien  | UA | Ukraine                           |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                               | MW | Malawi   | UG | Uganda                            |
| BY | Belarus                      | IS | Island                               | MX | Mexiko   | US | Vereinigte Staaten von<br>Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                              | NE | Niger  | UZ | Usbekistan                        |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                                | NL | Niederlande  | VN | Vietnam                           |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                                | NO | Norwegen   | YU | Jugoslawien                       |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                          | NZ | Neuseeland   | ZW | Zimbabwe                          |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik<br>Korea | PL | Polen  |    |                                   |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                       | PT | Portugal   |    |                                   |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                           | RO | Rumänien   |    |                                   |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                            | RU | Russische Föderation                               |    |                                   |
| CZ | Tschechische Republik        | LJ | Liechtenstein                        | SD | Sudan  |    |                                   |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                            | SE | Schweden   |    |                                   |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                              | SG | Singapur   |    |                                   |
| EE | Estland                      |    |                                      |    |  |    |                                   |

---

## Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und Methacrylsäure

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure.

Acrylsäure ist eine bedeutende Grundchemikalie. Aufgrund ihrer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung sowie der Säurefunktion eignet sie sich insbesondere als Monomeres zur Herstellung von Polymerisaten. Von der hergestellten Menge an Acrylsäuremonomeren wird der größere Teil vor der Polymerisation - zu z.B. Klebstoffen, Dispersionen oder Lacken - verestert. Nur der kleinere Teil der hergestellten Acrylsäuremonomeren wird direkt zu z.B. "Superabsorbern" - polymerisiert. Während im allgemeinen bei der direkten Polymerisation der Acrylsäure Monomere hoher Reinheit benötigt werden, sind die Anforderungen an die Reinheit der Acrylsäure nicht so hoch, wenn diese vor der Polymerisation verestert wird.

Es ist allgemein bekannt, daß Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C einstufig oder zweistufig über Acrolein hergestellt werden kann (vgl. z.B. DE-A-1 962 431, DE-A-2 943 707, DE-C-1 205 502, DE-A-195 08 558, EP-A-0 257 565, EP-A-0 253 409, DE-A-2 251 364, EP-A-0 117 146, GB-B-1 450 986 und EP-A-0 293 224). Hierbei werden oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren z.B. auf der Basis von Oxiden der Elemente Molybdän, Bismut und Eisen (in der 1. Stufe) bzw. Molybdän und Vanadium (in der 2. Stufe) eingesetzt.

Aus DE-C-2 136 396 ist bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Oxidation von Propen bzw. Acrolein erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus etwa 75 Gew.-% Diphenylether und etwa 25 Gew.-% Diphenyl abzutrennen. Weiterhin ist aus DE-A-2 449 780 das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption bekannt. Problematisch ist hierbei sowie bei weiteren Verfahrensschritten der Anfall von Feststoffen in den Apparaten, der die Anlagenverfügbarkeit reduziert. Gemäß DE-A-4 308 087 kann dieser Feststoffanfall dadurch reduziert werden, indem man dem relativ unpolaren Lösungsmittelgemisch aus Diphenylether und Diphenyl ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% zufügt.

Neben der oben beschriebenen Absorption des die Acrylsäure enthaltenden Reaktionsprodukts in ein hochsiedendes Lösungsmittelgemisch sehen andere bekannte Verfahren eine Totalkondensation von Acrylsäure und des weiterhin bei der katalytischen Oxidation entstehenden Reaktionswassers vor. Dabei entsteht eine wäßrige Acrylsäurelösung, die über Destillation mit einem azeotropen Mittel (vgl. DE-C-3 429 391, JP-A-1 124 766, JP-A-7 118 766, JP-A-7 118 966-R, JP-A-7 118 968-R, JP-A-7 241 885) oder über ein Extraktionsverfahren (vgl. DE-A-2 164 767, JP-A-5 81 40-039 und JP-A-4 80 91 013) weiter aufgearbeitet werden kann. In EP-A-0 551 111 wird das mittels katalytischer Gasphasenoxidation hergestellte Gemisch von Acrylsäure und Nebenprodukten mit Wasser in einem Absorptionsturm in Berührung gebracht und die erhaltene wäßrige Lösung in Anwesenheit eines Lösungsmittels, das mit polaren Leichtsiedern wie Wasser oder Essigsäure ein Azeotrop bildet, destilliert. DE-C-2 323 328 beschreibt die Abtrennung von Acrylsäure aus einer wäßrigen Butanol-Acrylsäure-Veresterungsablauge durch Extraktion mit einem speziellen Gemisch organischer Lösungsmittel.

Nachteilig bei den oben beschriebenen Verfahren ist, daß zur Extraktion oder Absorption ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, das in einer weiteren Verfahrensstufe wie eine Rektifikation bei hoher thermischer Belastung wieder abgetrennt wird. Hierbei besteht die Gefahr einer Polymerisierung der Acrylsäure.

JP-A-07 082 210 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure, die neben Acrylsäure Essigsäure, Propionsäure, Acrolein und Furfural enthält. Bei diesem Verfahren wird nach Zugabe von Wasser eine Kristallisation im Vakuum durchgeführt, wobei nach Abtrennung und Waschen der Acrylsäurekristalle eine Reinheit von 99,6% erreicht wird. Das japanische Patent 45-32417 offenbart ein Verfahren, bei dem eine wäßrige Acrylsäurelösung bzw. Methacrylsäurelösung, die zusätzlich Essigsäure und Propionsäure enthält, mit Heptan oder Toluol extrahiert wird und anschließend Wasser durch Destillation aus dem Extrakt entfernt wird. In der nächsten Stufe wird der verbleibende Extrakt auf -20 bis -80 °C abgekühlt, um eine Kristallisation von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure herbeizuführen. Die Kristalle werden abgetrennt, und die Mutterlauge wird dem Extraktionsprozeß rückgeführt. Gemäß dieser Patentschrift ist die Verwendung eines organischen Lösungs- bzw. Extraktionsmittels notwendig, da ansonsten die Lösung, wenn sie abgekühlt wird, sich verfestigt, ohne daß Kristalle ausfallen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist neben dem Zusatz eines organischen Lösungsmittels, daß zur Abtrennung von Wasser eine Destillation durchgeführt werden muß. Das kanadische Patent 790 625 betrifft einen weiteren Reinigungsprozeß für Rohacrylsäure durch fraktionierte Kristallisation. Dabei wird im Falle von Propionsäure als Hauptverunreinigung der Rohacrylsäure die Temperatur nicht unter die peritektische Temperatur des Systems Acrylsäure-Propionsäure abgesenkt, während im Falle von Essigsäure als Hauptverunreinigung die Temperatur nicht unter die eutektische Temperatur des Systems Acrylsäure-Essigsäure abgesenkt wird. Die zur Kristallisation einge-

setzte Acrylsäure wird hierbei nach herkömmlichen Verfahren hergestellt, zum Beispiel durch Gasphasenoxidation von Propen oder Acrolein, und anschließend einer Vorreinigung durch herkömmliche bekannte Verfahren, z.B. Extraktion, unterworfen. Gemäß den Angaben der Patentschrift wird die Kristallisation der Acrylsäure vorzugsweise im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser durchgeführt.

In EP-A-0 616 998 wird ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure mittels einer Kombination von dynamischer und statischer Kristallisation beschrieben, wobei als Einsatzprodukt vorgereinigte Acrylsäure, zum Beispiel destillativ vorgereinigte Acrylsäure, verwendet wird.

Den in den obigen Dokumenten beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß sie eine Vorreinigung der Acrylsäure vor der Kristallisation erfordern. Da bei der Vorreinigung in der Regel organische Lösungsmittel eingesetzt werden, die anschließend bei hoher thermischer Belastung wieder abgetrennt werden, besteht hierbei immer das Problem einer unerwünschten Polymerisation der Acrylsäure.

Aus EP-A-0 002 612, das ein Verfahren zur Reinigung von in wäßriger Lösung vorliegender Acrylsäure durch fraktionierte Kristallisation betrifft, ist der Zusatz von Salzen zur Acrylsäurelösung bekannt, um das Eutektikum Wasser-Acrylsäure aufzubrechen, das bei 63% Volumengehalt Acrylsäure liegt.

EP-A-0 675 100 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter  $C_3$ - $C_6$ -Carbonsäuren, z.B. Methacrylsäure, durch oxidative Dehydrierung der entsprechenden gesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Carbonsäure gefolgt von Schmelzkristallisation mit anschließender fraktionierter Destillation oder gefolgt von fraktionierter Destillation mit anschließender Schmelzkristallisation.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zu schaffen, bei dem Acrylsäure oder Methacrylsäure ohne aufwendige Verfahrensstufen in hoher Reinheit erhalten wird.

- 5 Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von dem Verfahren zur Abtrennung von Acrylsäure oder Methacrylsäure aus einem gasförmigen Gemisch, das neben Acrylsäure oder Methacrylsäure noch mindestens eine weitere Komponente enthält.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Acrylsäure oder Methacrylsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß
- a) das gasförmige Gasgemisch kondensiert wird,
  - b) Acrylsäure oder Methacrylsäure aus der in Stufe a) erhaltenen Lösung kristallisiert wird,
  - 15 c) die erhaltenen Kristalle aus der Mutterlauge der Stufe b) abgetrennt und
  - d) mindestens eine Teilmenge der Mutterlauge aus Stufe c) nach der Abtrennung in die Stufe a) zurückgeführt wird.

- Erfindungsgemäß wird auch ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure bereitgestellt. Dieses geht aus von der katalytischen
- 20 Gasphasenoxidation von  $C_3$ -/ $C_4$ -Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanolen und/oder Vorstufen davon unter Entstehung eines Rohproduktes, das neben Acrylsäure oder Methacrylsäure noch mindestens eine Komponente aus der Gruppe nichtumgesetzter Ausgangsstoffe und Nebenprodukte enthält.
- 25 Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Rohprodukt nach dem vorstehenden erfindungsgemäßen Verfahren zur Abtrennung von Acrylsäure oder Methacrylsäure aufgearbeitet wird.



Es wurde gefunden, daß Acrylsäure oder Methacrylsäure aus einem gasförmigen Produktgemisch, das einer Kondensation unterzogen wird, direkt aus der bei der Kondensation entstehenden Lösung auskristallisiert werden kann. Besonders wichtig ist dabei, daß es hierzu keiner weiteren  
5 Reinigungsstufe und keines Zusatzes von Hilfsstoffen bedarf.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensation in Stufe (a) in einer Kolonne durchgeführt. Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung und dem  
10 Beispiel.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Acrylsäure oder Methacrylsäure direkt und unmittelbar ohne weitere Zwischen- oder Reinigungsstufen und ohne Zusatz von Hilfsstoffen aus der Lösung auskristallisiert, die bei  
15 der Kondensation des Produktgemischs entsteht. Dieses Produktgemisch hat im wesentlichen die Zusammensetzung eines bei der katalytischen Gasphasenoxidation zu der Säure entstehenden Reaktionsprodukts.

Die einzige Figur zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.  
20

#### Herstellung eines gasförmigen Produktgemisches enthaltend Acrylsäure oder Methacrylsäure

25

Es wird zunächst ein gasförmiges Produktgemisch hergestellt, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>- bzw. C<sub>4</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/-oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure oder Methacrylsäure hat. Besonders vorteilhaft wird das gasförmige Produktgemisch durch  
30

katalytische Gasphasenoxidation von Propen, Propan, Acrolein, tert.-Butanol, Isobuten, Isobutan, Isobutyraldehyd, Methacrolein, Isobuttersäure oder Methyl-tert.-butylether hergestellt. Als Ausgangsverbindungen können alle Vorstufen der oben genannten C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>-Verbindungen verwendet werden, bei  
5 denen sich die eigentliche C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindung erst intermediär während der Gasphasenoxidation bildet. Beispielhaft genannt für die Herstellung der Methacrylsäure seien Methyl-tert.-butylether oder Isobuttersäure. Sowohl Acrylsäure als auch Methacrylsäure können direkt aus Propan bzw. Isobutan hergestellt werden.

10

Als Rohprodukt liegt vorzugsweise ein gasförmiges Gemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure oder Methacrylsäure vor.

15

Besonders vorteilhaft ist die katalytische Gasphasenreaktion von Propen und/oder Acrolein zu Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff nach bekannten Verfahren, insbesondere wie sie in den oben genannten Druckschriften beschrieben sind. Vorzugsweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200  
20 und 450 °C und ggf. erhöhtem Druck gearbeitet. Vorzugsweise werden als heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Molybdän, Bismut und Eisen in der ersten Stufe (Oxidation von Propen zu Acrolein) und der Oxide von Molybdän und Vanadium in der zweiten Stufe (Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure)  
25 eingesetzt. Diese Umsetzungen werden beispielsweise einstufig oder zweistufig durchgeführt. Wird Propan als Ausgangsstoff verwendet, so kann dieses zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden durch: katalytische Oxidehydrierung, wie z. B. in Catalysis Today 24 (1995), 307 - 313 oder US-A-5 510 558 beschrieben; durch homogene Oxidehydrierung,  
30 wie z. B. in CN-A-1 105 352 beschrieben; oder durch katalytische

Dehydrierung, wie z. B. in EP-A-0 253 409, DE-A-195 08 558, EP-A-0 293 224 oder EP-A-0 117 146 beschrieben. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (70 % Propen und 30 % Propan) oder Crackerpropen (95 % Propen und 5 % Propan). Grundsätzlich können  
5 Propen-/Propan-Gemische wie die o. g. mit Sauerstoff oder Luft oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff jeder Zusammensetzung zu Acrolein und Acrylsäure oxidiert werden. Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemischs wirkt Propan als Verdünnungsgas und/oder Reaktant. Ein geeignetes Verfahren ist auch in EP-B-0 608 838 beschrieben, bei dem Propan als  
10 Reaktant direkt zu Acrylsäure umgesetzt wird.

Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Edukten und Produkten vorteilhafterweise ein inertes Verdünnungsgas, z.B. Kreisgas (siehe unten), Luftstickstoff, einem  
15 oder mehrere gesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan und/oder Propan, und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Obwohl die Art der verwendeten Reaktoren an sich keiner Beschränkung unterliegt, werden meist Rohr-  
bündelwärmetauscher verwendet, die mit dem Oxidationskatalysator gefüllt  
20 sind, da bei diesen der überwiegende Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme durch Konvektion und Strahlung an die gekühlten Rohrwände abgeführt werden kann.

Bei der katalytischen Gasphasenoxidation wird nicht reine Acrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Acrylsäure als Neben-  
25 komponenten im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Propan, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Üblicherweise enthält das Reaktionsproduktgemisch,  
30 jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acryl-

säure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und 20 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-%, inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, wie 0 bis 90 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide und 0 bis 90 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Verdünnungsgas, enthalten.

Die Methacrylsäure kann analog zu Acrylsäure durch katalytische Gasphasenreaktion von C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindungen mit molekularem Sauerstoff hergestellt werden. Besonders vorteilhaft ist die Methacrylsäure, z. B. durch katalytische Gasphasenoxidation von Isobuten, Isobutan, tert.-Butanol, iso-Butyraldehyd, Methacrolein oder Methyl-tert.-butylether erhältlich. Als Katalysatoren werden ebenfalls übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren (z. B. Mo, V, W und/oder Fe) verwendet, wobei die Umsetzung beispielsweise einstufig oder mehrstufig durchgeführt wird. Besonders geeignete Verfahren sind solche, bei denen die Herstellung ausgehend von Methacrolein erfolgt, insbesondere dann, wenn das Methacrolein durch gasphasenkatalytische Oxidation von tert.-Butanol, Isobutan oder Isobuten oder durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd gemäß EP-B-0 092 097 oder EP-B-0 058 927 erzeugt wird. Somit besteht auch die Möglichkeit, Methacrylsäure zweistufig herzustellen durch (I) Kondensation von Propionaldehyd mit Formaldehyd (in Gegenwart eines sekundären Amins als Katalysator) zu Methacrolein und (II) anschließende Oxidation des Methacroleins zu Methacrylsäure. Ein weiteres geeignetes Verfahren ist in EP-B-0 608 838 beschrieben, bei dem Isobutan als Reaktant direkt zu Methacrylsäure umgesetzt werden kann.

Ebenso wie bei der Herstellung der Acrylsäure wird nicht reine Methacrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Methacrylsäure als NebenkompONENTEN im wesentlichen nicht umgesetztes Methacrolein und/oder Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere dann eingesetzt, wenn das Reaktionsgemisch, 0,02 bis 2 Gew.-% Methacrolein bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch und ansonsten im wesentlichen die gleichen entsprechenden Bestandteile wie bei der Herstellung der Acrylsäure enthält.

#### Stufe (a):

In Stufe (a) wird das, Acrylsäure oder Methacrylsäure enthaltende gasförmige Produktgemisch einer Kondensation, insbesondere einer Partial- oder Totalkondensation unterzogen, wobei eine Lösung erhalten wird.

Die Kondensation wird vorzugsweise in einer Kolonne durchgeführt. Hierbei wird eine Kolonne mit trennwirksamen Einbauten, insbesondere mit Packungen, Füllkörpern und/oder Böden, vorzugsweise Glockenböden, Siebböden, Ventilböden und/oder Dual-Flow-Böden, eingesetzt. Dabei werden die kondensierbaren Komponenten des hergestellten gasförmigen Produktgemisches fraktioniert durch Kühlung auskondensiert. Da das Gasgemisch infolge der Verunreinigungen und Verdünnungsgase eine Schwertsieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion sowie nichtkondensierbare Komponenten enthält, können bei der Kolonne an den entsprechenden Stellen ein oder mehrere Seitenabzüge vorgesehen sein. Im Gegensatz zu einer üblichen Kondensation ermöglicht eine Kondensation in einer Kolonne somit bereits eine Auftrennung in die einzelnen Komponenten. Geeignete Kolonnen umfassen wenigstens eine Kühlvorrichtung, wofür sich alle gängigen Wärmeübertrager

oder Wärmetauscher, bei denen die bei der Kondensation gebildete Wärme indirekt (extern) abgeführt wird, eignen. Bevorzugt sind Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkühler. Geeignete Kühlmedien sind Luft bei dem entsprechenden Luftkühler und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser, bei anderen Kühlvorrichtungen. Ist nur eine 5 Kühlvorrichtung vorgesehen, so wird diese am Kopf der Kolonne eingebaut, in dem die Leichtsiederfraktion auskondensiert wird. Da das Acrylsäure- bzw. Methacrylsäure-haltige Gasgemisch mehrere Fraktionen enthält, ist es zweckmäßig, mehrere Kühlvorrichtungen in verschiedenen Abschnitten der 10 Kolonne einzubauen, z.B. eine Kühlvorrichtung im unteren Abschnitt der Kolonne zur Auskondensation der Schwertsiederfraktion und eine Kühlvorrichtung am Kopf der Kolonne zur Auskondensation der Leichtsiederfraktion. Die Fraktion mit der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure wird im mittleren Teil der Kolonne über einen oder mehrere Seitenabzüge abgezogen. Es wird 15 somit bei der Kondensation die Lösung, die in Stufe (b) kristallisiert wird, als Mittelsiederfraktion abgezogen. Der in der Kolonne vorliegende Druck hängt von der Menge an nicht kondensierbaren Komponenten ab und beträgt vorzugsweise 0,5 - 5 bar Absolutdruck, insbesondere 0,8 - 3 bar Absolutdruck. Die genauen Betriebsbedingungen für die Kolonne, wie Temperatur- 20 und Druckführung, Schaltung und Anordnung der Kühlvorrichtung(en), Anordnung des Seitenabzugs/der Seitenabzüge zum Abziehen der Acryl- bzw. Methacrylsäure, Wahl der Kolonnenhöhe und des Kolonnendurchmessers, Anzahl und Abstand der trennwirksamen Einbauten/Böden in der Kolonne oder Art der trennwirksamen Kolonneneinbauten, können vom Fachmann im 25 Rahmen fachüblicher Versuche in Abhängigkeit von der Trennaufgabe ermittelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das heiße Gasgemisch vor der Auskondensation direkt oder indirekt abgekühlt. Zu bevorzugen ist im Fall der direkten Kühlung, daß das Gasgemisch mit Hilfe der aus dem Gasgemisch kondensierten Schwertsiederfraktion abgekühlt wird. 30 Im anderen Fall wird ein Hilfsstoff in das Verfahren eingetragen, der jedoch

wieder aufgearbeitet werden muß. Apparativ kann diese Vorkühlung im Sumpfbereich der Kolonne integriert (mit oder ohne Kolonneneinbauten) oder getrennt von der Kolonne in einem eigenen Apparat, z.B. einem Gaskühler, einem Quench oder einem Flashtopf erfolgen. In einer besonders bevorzugten  
5 Ausgestaltung der Erfindung läuft die Kondensation des gasförmigen Reaktionsgemisches in einer Kolonne wie folgt ab, wobei sich die Kolonne in verschiedene Abschnitte gliedern läßt, in denen die folgenden unterschiedlichen verfahrenstechnischen Aufgaben gelöst werden:

- 10 - Sumpfbereich:  
Abkühlung des heißen Gasgemisches

Im Sumpfbereich wird das heiße Gasgemisch eingeleitet und abgekühlt. Dies kann über indirekte Kühlung, z.B. Wärmetauscher, oder direkte  
15 Kühlung mit im nächsten Abschnitt der Kolonne kondensierter Schwersiederfraktion als Kühlmedium erfolgen.

- Erster Kühlkreis:  
Kondensation der Schwersiederfraktion

20

Im Bereich des ersten Kühlkreises wird die Kondensationswärme extern über den ersten Kühlkreis mittels eines Wärmetauschers mit z. B. Wasser als Kühlmedium abgeführt, indem kondensierte Schwersiederfraktion aus der Kolonne abgeführt wird, mittels des Wär-  
25 metauschers gekühlt wird und ein Teil der gekühlten, kondensierten Schwersiederfraktion der Kolonne rückgeführt wird, während der andere Teil, üblicherweise weniger als 1 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat im Seitenabzug, ausgeschleust wird. Die rückgeführte, kondensierte Schwersiederfraktion wird im Gegenstrom zum  
30 aufsteigenden Gas geführt.

- Erster Kühlkreis bis Seitenabzug:  
Schwersiederanreicherung

5 Zwischen erstem Kühlkreis und dem Seitenabzug erfolgt zum ersten Kühlkreis hin eine destillative Anreicherung und Auskondensation der Schwersiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasstrom.

- Seitenabzug:  
10 Abziehen der Säure

Über den Seitenabzug wird die Acrylsäure bzw. Methacrylsäure abgeführt.

- 15 - Seitenabzug bis zweiter Kühlkreis:  
Anreicherung der Mittelsiederfraktion

20 Im Bereich zwischen dem Seitenabzug und dem zweiten Kühlkreis erfolgt die Anreicherung der Mittelsiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasstrom, wobei die Mittelsiederfraktion zum Seitenabzug hin angereichert wird.

- Zweiter Kühlkreis:  
Kondensation der Leichtsiederfraktion

25

Im Bereich des zweiten Kühlkreises erfolgt die Kondensation der Leichtsiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasstrom. Die Kondensationswärme wird extern über den zweiten Kühlkreis mittels eines Wärmetauschers mit z. B. Wasser als Kühlmedium abgeführt,  
30 indem kondensierte Leichtsiederfraktion abgezogen, gekühlt und ein Teil



der gekühlten, kondensierten Leichtsiederfraktion der Kolonne rückgeführt wird, während der andere Teil ausgeschleust wird. Die nicht kondensierten Komponenten, bei denen es sich vorzugsweise um Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff, Methan, Propan und Propen handelt, werden vom Kopf der Kolonne abgezogen.

Daneben kann die Kondensation nach üblichen Verfahren ein- oder mehrstufig erfolgen, wobei die Art der Kondensation keiner besonderen Beschränkung unterliegt. Vorteilhafterweise wird die Kondensation mit einem Direktkondensator durchgeführt, wobei bereits erzeugtes Kondensat mit dem heißen gasförmigen Reaktionsprodukt in Kontakt gebracht wird. Als Apparate für die Kondensation eignen sich insbesondere Sprühwäscher, Venturiwäscher, Blasensäulen oder Apparate mit berieselten Oberflächen.

Die durch Partial- oder Totalkondensation des Reaktionsprodukts aus dem hergestellten gasförmigen Produktgemisch erhaltene Mischung, insbesondere das Kondensat der Mittelsiederfraktion bei Kondensation in einer Kolonne, enthält vorzugsweise 60 bis 99,5 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser, daneben 0,1 bis 15 Gew.-% Verunreinigungen, insbesondere, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat, 0,01 bis 5 Gew.-% (Meth)acrolein, 0,05 bis 5 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 5 Gew.-% Propionsäure, 0,01 bis 5 Gew.-% Formaldehyd, 0,01 bis 5 Gew.-% weitere Aldehyde und 0,01 bis 5 Gew.-% Maleinsäure. Besonders bevorzugt wird bei der Kondensation ein Gemisch erhalten, welches 93 bis 98 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, 1 bis 5 Gew.-% Wasser, daneben 0,5 bis 5 Gew.-% Verunreinigungen, insbesondere, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat, 0,01 bis 3 Gew.-% Acrolein bzw. Methacrolein, 0,1 bis 3 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 3 Gew.-% Propionsäure, 0,01 bis 3 Gew.-% Formaldehyd, 0,01 bis 3 Gew.-% weitere Aldehyde und 0,01 bis 3 Gew.-% Maleinsäure enthält.

Stufe (b):

In Stufe (b) wird die in Stufe (a) erhaltene Lösung, die Acrylsäure bzw. Methacrylsäure enthält, kristallisiert. Somit wird die in der Kondensations-  
5 stufe erhaltene Lösung direkt der Kristallisation zugeführt. Hierbei wird ohne Zusatz eines Lösungsmittels, insbesondere ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels, gearbeitet. Das verwendete Kristallisationsverfahren unterliegt keiner Beschränkung. Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Vorzugsweise  
10 erfolgt die Kristallisation einstufig. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Kristallisation als fraktionierte Kristallisation durchgeführt. Üblicherweise werden bei fraktionierter Kristallisation alle Stufen, die ein Kristallisat erzeugen, das reiner ist als die zugeführte wäßrige Acrylsäurelösung bzw. Methacrylsäurelösung, Reinigungsstufen genannt  
15 und alle anderen Stufen Abtriebsstufen genannt. Zweckmäßigerweise werden mehrstufige Verfahren hierbei nach dem Gegenstromprinzip betrieben, bei dem nach der Kristallisation in jeder Stufe das Kristallisat von der Mutterlauge abgetrennt wird und dieses Kristallisat der jeweiligen Stufe mit dem nächsthöheren Reinheitsgrad zugeführt wird, während der Kristallisationsrückstand der jeweiligen Stufe mit dem nächstniedrigen Reinheitsgrad zugeführt  
20 wird.

Vorteilhafterweise liegt die Temperatur der Lösung während der Kristallisation zwischen +5 °C und +14 °C, insbesondere zwischen 8 °C und 12  
25 °C. Der Feststoffgehalt im Kristallisator liegt vorteilhafterweise zwischen 0 und 80 g/100 g, bevorzugt zwischen 15 und 35 g Feststoff/100 g.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die Kristallisation durch Kühlung von Apparatewänden oder durch Verdampfung der Lösung im  
30 Vakuum. Bei der Kristallisation durch Kühlung wird die Wärme über

Kratzkühler, die mit einem Rührkessel oder einem Behälter ohne Rührwerk verbunden sind, abgeführt. Der Umlauf der Kristallsuspension wird hierbei durch eine Pumpe gewährleistet. Daneben besteht auch die Möglichkeit, die Wärme über die Wand eines Rührkessels mit wandgängigem Rührer abzuführen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform bei der Kühlungskristallisation ist die Verwendung von Kühltaschenkristallen, wie sie z.B. von der Fa. Gouda (Holland) hergestellt werden. Bei einer weiteren geeigneten Variante zur Kristallisation durch Kühlung wird die Wärme über herkömmliche Wärmeüberträger (bevorzugt Rohrbündel- oder Plattenwärmeüberträger) abgeführt. Diese Apparate besitzen im Gegensatz zu Kratzkühlern, Rührkesseln mit wandgängigen Rührern oder Kühltaschenkristallen keine Vorrichtung zur Vermeidung von Kristallschichten auf den wärmeübertragenden Flächen. Wird im Betrieb ein Zustand erreicht, bei dem der Wärmedurchgangswiderstand durch Kristallschichtbildung einen zu hohen Wert annimmt, erfolgt die Umschaltung auf einen zweiten Apparat. Während der Betriebszeit des zweiten Apparats wird der erste Apparat regeneriert (vorzugsweise durch Abschmelzen der Kristallschicht oder Durchspülen des Apparats mit ungesättigter Lösung). Wird im zweiten Apparat ein zu hoher Wärmedurchgangswiderstand erreicht, schaltet man wieder auf den ersten Apparat um usw. Diese Variante kann auch mit mehr als zwei Apparaten im Wechsel betrieben werden. Außerdem kann die Kristallisation durch eine herkömmliche Verdampfung der Lösung im Vakuum erfolgen. In einer weiteren vorteilhaften Ausführung der Erfindung erfolgt die Kristallisation in Apparaten, in denen die Kristalle im Kristallisationsapparat an gekühlten Flächen aufwachsen, d.h. im Apparat fixiert sind (z.B. Schichtkristallisationsverfahren der Fa. Sulzer Chemtech (Schweiz) oder Statisches Kristallisationsverfahren der Fa. BEFS PROKEM (Frankreich)).

Stufe (c):

In Stufe (c) werden die in Stufe (b) erhaltenen Acrylsäurekristalle bzw. Methacrylsäurekristalle von der Mutterlauge abgetrennt. Für den Fall der Schichtkristallisation oder der Statischen Kristallisation kann die Trennung der Kristalle von der Mutterlauge im Kristallisationsapparat selbst erfolgen, da die Kristalle im Apparat fixiert sind und die Mutterlauge durch Abfließenlassen aus dem Apparat entfernt werden kann. Die Entfernung der Kristalle aus dem Kristallisationsapparat erfolgt durch Aufschmelzen der Kristalle und nachfolgendes Abfließenlassen der Schmelze. Für den Fall der Suspensionskristallisation eignen sich alle bekannten Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Kristalle durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt. Vorteilhafterweise wird dem Filtrieren oder Zentrifugieren eine Voreindickung der Suspension, zum Beispiel durch Hydrozyklon(e), vorgeschaltet. Zum Zentrifugieren eignen sich alle bekannten Zentrifugen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeiten. Am vorteilhaftesten werden Schubzentrifugen verwendet, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können. Daneben eignen sich auch Schneckensiebzentrifugen oder Schneckenaustragszentrifugen (Dekanter). Eine Filtration erfolgt vorteilhafterweise mittels Filternutschen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Rührwerk, oder mittels Bandfilter betrieben werden. Allgemein kann das Filtrieren unter Druck oder im Vakuum erfolgen.

Während und/oder nach der Fest-Flüssig-Trennung können weitere Verfahrensschritte zur Steigerung der Reinheit der Kristalle bzw. des Kristallkuchens vorgesehen werden. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung schließt sich nach dem Abtrennen der Kristalle von der Mutterlauge ein ein- oder mehrstufiges Waschen und/oder Schwitzen der Kristalle oder des Kristallkuchens an. Beim Waschen liegt die Waschflüssigkeitsmenge

geeigneterweise zwischen 0 und 500 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallinat, vorzugsweise zwischen 30 und 200 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallinat. Die verwendete Waschflüssigkeit unterliegt keiner Einschränkung. Vorteilhafterweise wird jedoch mit Reinprodukt gewaschen, d.h. mit einer Flüssigkeit, die Acrylsäure bzw. Methacrylsäure enthält, deren Reinheit höher ist als die des zu waschenden Kristallkuchens. Daneben ist auch eine Wäsche mit Wasser möglich. Das Waschen kann in hierfür üblichen Apparaten erfolgen. Vorteilhafterweise werden Waschkolonnen, in denen die Abtrennung der Mutterlauge und das Waschen in einem Apparat erfolgen, Zentrifugen, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können, oder Filternutschen oder Bandfilter verwendet. Das Waschen kann auf Zentrifugen oder Bandfiltern ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Hierbei kann die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zum Kristallkuchen geführt werden.

Beim Schwitzen handelt es sich um ein lokales Abschmelzen verunreinigter Bereiche. Vorteilhafterweise beträgt die Schwitzmenge zwischen 0 und 100 g abgeschmolzenes Kristallinat/100 g Kristallinat vor dem Schwitzen, vorzugsweise zwischen 5 und 35 g abgeschmolzenes Kristallinat/100 g Kristallinat. Besonders bevorzugt ist die Durchführung des Schwitzens auf Zentrifugen oder Bandfiltern. Auch die Durchführung einer Kombination aus Waschen und Schwitzen in einem Apparat kann geeignet sein.

Die Acrylsäurekristalle bzw. Methacrylsäurekristalle nach der Fest-Flüssig-Trennung und ggf. weiterem Waschen und/oder Schwitzen stellen die gereinigte Säure aus dem Verfahren dar. Die Reinheit der erhaltenen Kristalle beträgt in der Regel 97 bis 99,99 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, insbesondere 98,5 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kristalle enthalten nurmehr ganz geringe Mengen an Verunreinigungen, wie Essigsäure, Maleinsäure oder Aldehyde.

Falls gewünscht, kann die gereinigte Säure nach bekannten Methoden verestert oder nach bekannten Methoden weiter gereinigt werden.

Stufe (d):

5

In Stufe (d) wird die nach Abtrennung der Kristalle zurückbleibende Mutterlauge aus Stufe (c) wenigstens teilweise direkt in die Kondensationsstufe (a) zurückgeführt. Der Anteil der zurückgeführten Mutterlauge liegt zwischen 0 und 100 Gew.-%, insbesondere 80 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise beträgt  
10 er 100 Gew.-%.

Die Figur zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Über Leitung 2 und Verdichter 3 wird den Synthesereaktoren 4 und 5 Luft zugeführt. Zusätzlich wird dem Reaktor 4  
15 über die Leitung 9 von dem Verdichter 6 verdichtetes Kreisgas, das im wesentlichen aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten besteht, zusammen mit aus der Leitung 1 stammendem Propen bzw. Isobuten zugeführt. Im Synthesereaktor 4 findet die erste Stufe der zweistufigen Gasphasenoxidation statt, nämlich die Oxidation von Propen bzw. Isobuten  
20 zu dem entsprechenden Acrolein. Im Synthesereaktor 5 wird dann das Acrolein zu der entsprechenden Säure oxidiert. Hierbei entsteht ein gasförmiges Produktgemisch, das neben der Säure weitere, oben genannte Verunreinigungen enthält. Dieses wird über die Leitung 7 dem Kondensator 8 zugeführt, in dem es abgekühlt und kondensiert wird. Der Kondensator 8 ist  
25 in der Figur als Kolonne ausgebildet. Der nichtkondensierte Teil des Produktgemischs wird über die Leitung 9 abgeführt, von der ein Teil als Kreisgas, wie oben beschrieben, dem Reaktor 4 zurückgeführt wird und der andere Teil, vorzugsweise 50% des Gesamtstroms der Leitung 9, als Abgas aus der Anlage über die Leitung 10 abgeführt wird. Die kondensierte  
30 Schwersiederfraktion wird über die Leitung 18 abgeführt, während die

kondensierte Leichtsiederfraktion über Leitung 19 abgeführt wird. Die kondensierte Mittelsiederfraktion, die den größten Teil der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure enthält, wird über die Leitung 11 (Seitenabzug) der Kristallisationsvorrichtung 12 zugeführt, in der die Kristallisation durchgeführt wird.

5 Die Mutterlauge aus der Kristallisation wird zusammen mit dem Kristallisat über Leitung 13 einem geeigneten Apparat 14 zur Fest-Flüssig-Trennung zugeführt, wobei über die Leitung 15 das Kristallisat und über die Leitung 16 die Mutterlauge abgeführt wird. Wenigstens ein Teil der Mutterlauge wird über die Leitung 17 in den Kondensator 8 geführt, vorzugsweise im

10 Bereich des Seitenabzugs (Leitung 11), und somit der Kondensation wieder zugeführt. Somit wird über die Leitung 15 die gereinigte Rohsäure abgeführt.

Durch die Rückführung der Mutterlauge in die Kondensationsstufe ermöglicht

15 die vorliegende Erfindung eine hohe Ausbeute bis zu 99,5 %. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Abtrennung von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure aus solchen Reaktionsgasgemischen, die signifikante Mengen an Wasserdampf enthalten.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren bietet gegenüber den bisher bekannten Verfahren weiterhin den Vorteil, daß nach Kondensation des bei der Gasphasenoxidation entstehenden Produktgemischs direkt aus der bei der Kondensation entstehenden Lösung durch Kristallisation eine Rohsäure mit sehr guter Qualität erhalten wird. Beim Einsatz einer Kristallisation mit mehr als einer

25 Reinigungsstufe kann direkt eine Reinsäure erzeugt werden, wobei anders als in den oben genannten Schriften, kanadisches Patent 790 625, JP-A-0 07 082 210-A und EP-A-0 616 998 keine Vorreinigung erfolgen muß.

Ein weiterer wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß

30 das Verfahren relativ kalt durchgeführt wird, d.h. der Hauptstrom an Acryl-

säure wird direkt über Kondensation und Kristallisation als Produkt aus dem Prozeß geführt. Da anders als im Stand der Technik kein Hilfsstoff zugesetzt wird und somit keine hohe thermische Belastung (insbesondere bei hohen Acrylsäuregehalten) zur Abtrennung dieses Hilfsstoffes erforderlich ist, werden Polymerisationsprobleme und der Einsatz von Prozeßstabilisatoren, wie sie im Stand der Technik hierbei auftreten, verringert. Außerdem wird damit auch das Fouling vermieden oder reduziert. Es ist überraschend, daß es möglich ist, durch Gasphasenoxidation und Kondensation erhaltene Acrylsäurelösungen oder Methacrylsäurelösungen direkt kristallisieren zu können, und daß hiermit Produkte sehr hoher Reinheit erhalten werden. Insbesondere ist es überraschend, daß dies auch bei wäßrigen Kondensaten möglich ist.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels, das eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellt, näher erläutert.

15

### Beispiel

Es wurde folgendes gasförmige Produktgemisch mit einer Temperatur von 270 °C durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen erhalten.

20



Tabelle 1

| Komponente          | Konzentration Gew.-% |
|---------------------|----------------------|
| Wasser              | 4,358                |
| 5 Formaldehyd       | 0,20                 |
| Essigsäure          | 0,43                 |
| Acrylsäure          | 10,1                 |
| Maleinsäureanhydrid | 0,07                 |
| Benzoessäure        | 0,02                 |
| 10 Acrolein         | 0,1                  |
| Phthalsäureanhydrid | 0,01                 |
| Propionsäure        | 0,002                |
| Maleinsäure         | 0                    |
| Allylacrylat        | 0,001                |
| 15 Benzaldehyd      | 0,001                |
| Furfural            | 0,002                |
| Phenothiazin        | 0                    |
| Stickstoff          | 76,4                 |
| Sauerstoff          | 3,6                  |
| 20 Kohlenoxid       | 0,75                 |
| Kohlendioxid        | 2,62                 |
| Propen              | 0,52                 |
| Propan              | 0,73                 |

25 Das Gemisch (10931 g/h) wurde der Kondensationsstufe (a) zugeführt. Als  
 Kondensationsapparat wurde eine Bodenkolonne mit 27 Glockenböden ver-  
 wendet. Die Temperatur im Kolonnensumpf betrug 100 °C. Die Kondensa-  
 tionswärme wurde über Wärmeüberträger an den Böden 1 und 27 abgeführt.  
 Am Kopf der Kolonne wurde Phenothiazin als Stabilisator zugegeben. Am  
 30 Boden 27 wurde ein Strom von 425 g/h folgender Zusammensetzung  
 abgezogen:

Tabelle 2

| Komponente          | Konzentration Gew.-% |
|---------------------|----------------------|
| Wasser              | 89,47                |
| Formaldehyd         | 0,125                |
| Essigsäure          | 6,345                |
| Acrylsäure          | 4,0                  |
| Maleinsäureanhydrid | < 0,0001             |
| Benzoessäure        | < 0,0001             |
| Acrolein            | 0,0541               |
| Phthalsäureanhydrid | < 0,0001             |
| Propionsäure        | < 0,0001             |
| Maleinsäure         | < 0,0001             |
| Allylacrylat        | 0,0012               |
| Benzaldehyd         | < 0,0001             |
| Furfural            | < 0,0001             |
| Phenothiazin        | < 0,0001             |
| Stickstoff          | 0                    |
| Sauerstoff          | 0                    |
| Kohlenoxid          | 0                    |
| Kohlendioxid        | 0                    |
| Propen              | 0                    |
| Propan              | 0                    |

Am Kolonnensumpf wurde ein Strom von 2 g/h folgender Zusammensetzung abgezogen:

Tabelle 3

| Komponente          | Konzentration Gew.-% |
|---------------------|----------------------|
| Wasser              | 1,21                 |
| Formaldehyd         | 0,0036               |
| Essigsäure          | 0,879                |
| Acrylsäure          | 39,45                |
| Maleinsäureanhydrid | 34,55                |
| Benzoessäure        | 10,931               |
| Acrolein            | 0,0103               |
| Phthalsäureanhydrid | 5,465                |
| Propionsäure        | 0,0477               |
| Maleinsäure         | < 0,0001             |
| Allylacrylat        | 0,0113               |
| Benzaldehyd         | < 0,2673             |
| Furfural            | < 0,3639             |
| Phenothiazin        | 6,8039               |
| Stickstoff          | 0                    |
| Sauerstoff          | 0                    |
| Kohlenoxid          | 0                    |
| Kohlendioxid        | 0                    |
| Propen              | 0                    |
| Propan              | 0                    |

Das Abgas hatte folgende Zusammensetzung:

Tabelle 4

| Komponente          | Konzentration Gew.-% |
|---------------------|----------------------|
| Wasser              | 0,982                |
| 5 Formaldehyd       | 0,239                |
| Essigsäure          | 0,0305               |
| Acrylsäure          | 0,0103               |
| Maleinsäureanhydrid | < 0,0001             |
| Benzoessäure        | < 0,0001             |
| 10 Acrolein         | 0,1253               |
| Phthalsäureanhydrid | < 0,0001             |
| Propionsäure        | < 0,0001             |
| Maleinsäure         | < 0,0001             |
| Allylacrylat        | < 0,0001             |
| 15 Benzaldehyd      | < 0,0001             |
| Furfural            | < 0,0001             |
| Phenothiazin        | < 0,0001             |
| Stickstoff          | 89,054               |
| Sauerstoff          | 4,1797               |
| 20 Kohlenoxid       | 0,873                |
| Kohlendioxid        | 3,050                |
| Propen              | 0,6054               |
| Propan              | 0,850                |

25

Das Abgas aus der Kondensationskolonne wurde in die Reaktion zurückgeführt (60 Gew.-%) bzw. aus dem Prozeß (40 Gew.-%) ausgeschleust.

Am Boden 11 wurde ein flüssiger Strom von 4657 g/h und 84,5 °C aus der Kolonne abgezogen, der dann kristallisiert wurde. Dieser Strom hatte folgende Zusammensetzung:

5

Tabelle 5

|    | Komponente          | Konzentration Gew.-% |
|----|---------------------|----------------------|
| 10 | Wasser              | 2,52                 |
|    | Formaldehyd         | 0,0062               |
|    | Essigsäure          | 5,899                |
|    | Acrylsäure          | 90,972               |
|    | Maleinsäureanhydrid | 0,399                |
|    | Benzoessäure        | < 0,0001             |
|    | Acrolein            | 0,0128               |
| 15 | Phthalsäureanhydrid | < 0,0001             |
|    | Propionsäure        | 0,0564               |
|    | Maleinsäure         | < 0,0001             |
|    | Allylacrylat        | 0,0548               |
|    | Benzaldehyd         | 0,0006               |
| 20 | Furfural            | 0,0492               |
|    | Phenothiazin        | 0,0300               |
|    | Stickstoff          | 0                    |
|    | Sauerstoff          | 0                    |
| 25 | Kohlenoxid          | 0                    |
|    | Kohlendioxid        | 0                    |
|    | Propen              | 0                    |
|    | Propan              | 0                    |

Anschließend wurde die vom Boden 11 stammende Mischung in einem 10 l Rührbehälter mit Wendelrührer kristallisiert. Die Kristallisationswärme wurde über den Doppelmantel des Behälters abgeführt. Die Gleichgewichtstemperatur der Lösung betrug 4,8 °C. Die bei der Kristallisation erzeugte  
5 Suspension (30 g Feststoff / 100 g Suspension) wurde auf einer Zentrifuge bei 2000 U/min (Zentrifugendurchmesser 250 mm) und einer Schleuderzeit von 1 min in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Kristalle (1281 g/h) wurden anschließend mit aufgeschmolzenem Kristallisat (296 g/h) 1 min lang bei 2000 U/min gewaschen.

10

Die Mutterlauge (3376 g/h) wurde zusammen mit der Waschflüssigkeit in die Kondensationskolonne auf Boden 10 zurückgefahren. Die Analyse der Kristalle ergab folgende Zusammensetzung:

Tabelle 6

| Komponente          | Konzentration |
|---------------------|---------------|
| Wasser              | 0,1066        |
| 5 Formaldehyd       | 0,0003        |
| Essigsäure          | 0,9619        |
| Acrylsäure          | 98,8816       |
| Maleinsäureanhydrid | 0,0225        |
| Benzoessäure        | < 0,0001      |
| 10 Acrolein         | 0,0009        |
| Phthalsäureanhydrid | < 0,0001      |
| Propionsäure        | 0,0162        |
| Maleinsäure         | < 0,0001      |
| Allylacrylat        | 0,0031        |
| 15 Benzaldehyd      | < 0,0001      |
| Furfural            | 0,0028        |
| Phenothiazin        | 0,0041        |
| Stickstoff          | 0             |
| Sauerstoff          | 0             |
| 20 Kohlenoxid       | 0             |
| Kohlendioxid        | 0             |
| Propen              | 0             |
| Propan              | 0             |

25

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung hochreiner Acrylsäure.

### Patentansprüche

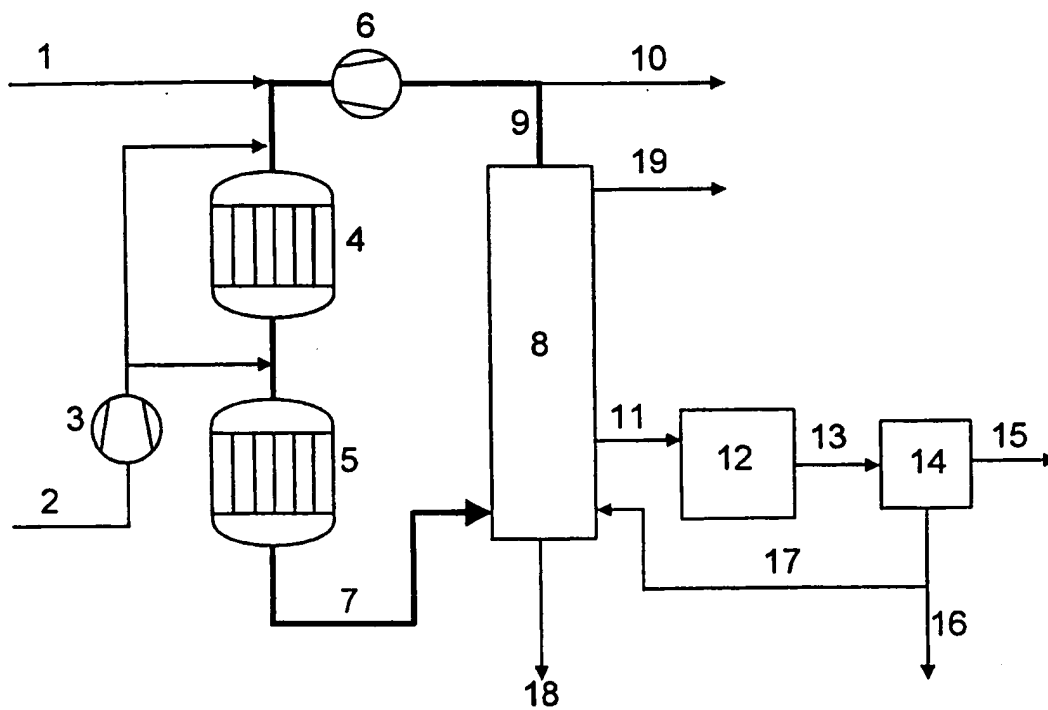
1. Verfahren zur Abtrennung von Acrylsäure oder Methacrylsäure aus  
5 einem gasförmigen Gemisch, das neben Acrylsäure oder Methacrylsäure  
noch mindestens eine weitere Komponente enthält, dadurch  
gekennzeichnet, daß
  - a) das gasförmige Gasgemisch kondensiert wird,
  - b) Acrylsäure oder Methacrylsäure aus der in Stufe a) erhaltenen  
10 Lösung kristallisiert wird,
  - c) die erhaltenen Kristalle aus der Mutterlauge der Stufe b) abgetrennt  
werden und
  - d) mindestens eine Teilmenge der Mutterlauge aus Stufe c) nach der  
Abtrennung in die Stufe a) zurückgeführt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  
gasförmige Gemisch als Rohprodukt der katalytischen Gasphasenoxidation  
von C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder  
Vorstufen davon zu Acrylsäure oder Methacrylsäure vorliegt.
- 20 3. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch  
katalytische Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>-Alkanen, -Alkenen, -  
Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon unter  
Entstehung eines Rohproduktes, das neben Acrylsäure oder  
25 Methacrylsäure noch mindestens eine Komponente aus der Gruppe  
nichtumgesetzter Ausgangsstoffe und Nebenprodukte enthält, dadurch  
gekennzeichnet, daß das gasförmige Rohprodukt nach dem Verfahren  
gemäß Anspruch 1 aufgearbeitet wird.



4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation in Stufe (a) in einer Kolonne mit trennwirksamen Einbauten durchgeführt wird.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Kondensation die Lösung, die in Stufe (b) kristallisiert wird, als die Mittelsiederfraktion abgezogen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß die Kristallisation in Stufe (b) einstufig oder mehrstufig durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung während der Kristallisation in Stufe (b)  
15 zwischen +5 °C und +14 °C liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Kristallisation in Stufe (b) die Wärme durch Kühlung von Apparatewänden oder durch Verdampfung der Lösung im Vakuum  
20 abgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristalle in Stufe (c) durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt werden.  
25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe (c) abgetrennten Kristalle wenigstens einem Waschen und/oder Schwitzen unterzogen werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (d) zwischen 0 und 100 Gew.-%, vorzugsweise 100 Gew.-%, der Mutterlauge aus Stufe (c) in die Stufe (a) zurückgeführt werden.

1/1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/05753

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07C51/43

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | EP 0 675 100 A (ROHM AND HAAS COMPANY)<br>4 October 1995<br>cited in the application<br>see the whole document<br>---                   | 1-11                  |
| A          | EP 0 792 867 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>3 September 1997<br>see the whole document<br>---   | 1-11                  |
| A          | US 4 780 568 A (PASCOE RF) 25 October 1988<br>see the whole document<br>---   | 1-11                  |
| P, X       | WO 98 01415 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>15 January 1998<br>see the whole document, in particular<br>page 6, first paragraph<br>----- | 1-11                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 1999

Date of mailing of the international search report

03/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In title Application No

PCT/EP 98/05753

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|--|--|
| EP 675100                                 | A | 04-10-1995          | US 5523480 A<br>BR 9501227 A<br>CA 2145245 A<br>CN 1115752 A<br>CZ 9500770 A<br>JP 7278045 A<br>SG 30329 A | 04-06-1996<br>09-04-1996<br>29-09-1995<br>31-01-1996<br>15-11-1995<br>24-10-1995<br>01-06-1996 |
| EP 792867                                 | A | 03-09-1997          | DE 19606877 A<br>CA 2198142 A<br>CN 1168368 A<br>CZ 9700436 A<br>JP 9227446 A<br>US 5831124 A              | 28-08-1997<br>24-08-1997<br>24-12-1997<br>17-09-1997<br>02-09-1997<br>03-11-1998               |
| US 4780568                                | A | 25-10-1988          | NONE   |  |
| WO 9801415                                | A | 15-01-1998          | DE 19627847 A  | 15-01-1998   |

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Ir at Aktenzeichen

PCT/EP 98/05753

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C51/43

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | EP 0 675 100 A (ROHM AND HAAS COMPANY)<br>4. Oktober 1995<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe das ganze Dokument<br>---                   | 1-11               |
| A          | EP 0 792 867 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>3. September 1997<br>siehe das ganze Dokument<br>---   | 1-11               |
| A          | US 4 780 568 A (PASCOE RF)<br>25. Oktober 1988<br>siehe das ganze Dokument<br>---  | 1-11               |
| P, X       | WO 98 01415 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>15. Januar 1998<br>siehe das ganze Dokument, insbesondere<br>Seite 6, erster Abschnitt<br>----- | 1-11               |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Researchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Researchenberichts

03/02/1999

Name und Postanschrift der internationalen Researchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Allard, M

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Klass. Zeichen

PCT/EP 98/05753

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 675100 A  | 04-10-1995                    | US 5523480 A                      | 04-06-1996                    |
|  |                               | BR 9501227 A                      | 09-04-1996                    |
|  |                               | CA 2145245 A                      | 29-09-1995                    |
|  |                               | CN 1115752 A                      | 31-01-1996                    |
|  |                               | CZ 9500770 A                      | 15-11-1995                    |
|  |                               | JP 7278045 A                      | 24-10-1995                    |
|  |                               | SG 30329 A                        | 01-06-1996                    |
| EP 792867 A  | 03-09-1997                    | DE 19606877 A                     | 28-08-1997                    |
|  |                               | CA 2198142 A                      | 24-08-1997                    |
|  |                               | CN 1168368 A                      | 24-12-1997                    |
|  |                               | CZ 9700436 A                      | 17-09-1997                    |
|  |                               | JP 9227446 A                      | 02-09-1997                    |
|  |                               | US 5831124 A                      | 03-11-1998                    |
| US 4780568 A                                       | 25-10-1988                    | KEINE                             |                               |
| WO 9801415 A                                       | 15-01-1998                    | DE 19627847 A                     | 15-01-1998                    |